

DATA 94
7/31/03
KATSUTA et.al.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3292886号
(P3292886)

(45) 発行日 平成14年6月17日 (2002.6.17)

(24) 登録日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

C 0 9 D 163/00

B 0 5 D 1/36

C 0 9 D 5/00

161/20

167/02

F I

C 0 9 D 163/00

B 0 5 D 1/36

C 0 9 D 5/00

161/20

167/02

請求項の数2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-257525

(22) 出願日 平成3年10月4日 (1991.10.4)

(65) 公開番号 特開平5-98209

(43) 公開日 平成5年4月20日 (1993.4.20)

審査請求日 平成10年7月8日 (1998.7.8)

(73) 特許権者 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 加佐利 章

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社内

(72) 発明者 小田 浩明

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社内

(72) 発明者 田中 靖二

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外4名)

審査官 河野 直樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性中塗り塗料及び塗膜形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基及び酸基含有ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、脂環式エポキシ化合物、中和剤、顔料及び水を必須成分として含有し、且つ脂環式エポキシ化合物の配合量が、水酸基及び酸基含有ポリエステル樹脂及びアミノ樹脂との総合計量（固形分）100重量部に対して1～20重量部であることを特徴とする水性中塗り塗料。

【請求項2】 カオチン電着塗膜表面に、請求項1記載の水性中塗り塗料を塗布したのち、加熱を行なって中塗り硬化塗膜を形成し、次に該硬化塗膜表面に上塗り硬化塗膜を形成することを特徴とする塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性中塗り塗料及び塗膜

2

形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 一般に、自動車などの外板は下塗り、中塗り及び上塗り塗装仕上げが行なわれている。現在、これらの塗装に使用される塗料は、カチオン電着塗料（下塗り）、ポリエステル－メラミン硬化系有機溶剤型塗料（中塗り）及びアクリル－メラミン硬化系（上塗り）塗料が主流を占めている。

【0003】 しかしながら、該中塗り塗料は塗装及び焼付時に多量の有機溶剤を発生するため環境汚染や安全性などの点から問題があり、現在有機溶剤の発生量の少ない水性塗料の開発が、自動車などの分野で望まれている。

【0004】 また、水性塗料として、すでに水酸基及びカルボキシル基含有樹脂をアミンで中和してなる中和物

にアミノ樹脂を配合してなる硬化樹脂組成物の水性化物が提案されているが、このものをカチオン電着塗膜表面に塗装し焼付けた水性塗料の塗膜は硬化性が悪く中塗り塗膜として必要な性能（例えばチップング性）が発揮されないといった欠点がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記した欠点を解決することを目的として鋭意研究を重ねた結果、水酸基及び酸基含有ポリエステル樹脂、アミノ樹脂を硬化性樹脂成分とする水性塗料に脂環式エポキシ化合物を含有させた塗料が、中塗り塗膜として満足できる性能を有する塗膜を提供できるものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、水酸基及び酸基含有ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、脂環式エポキシ化合物、中和剤、顔料及び水を必須成分として含有し、且つ脂環式エポキシ化合物の配合量が、水酸基及び酸基含有ポリエステル樹脂及びアミノ樹脂との総合計量（固形分）100重量部に対して1～20重量部であることを特徴とする水性中塗り塗料、並びにカチオン電着塗膜表面に、当該水性中塗り塗料を塗布したのち、加熱を行なって中塗り硬化塗膜を形成し、次に該硬化塗膜表面に上塗り硬化塗膜を形成することを特徴とする塗膜形成方法に係る。

【0007】本発明水性中塗り塗料について、以下に述べる。

【0008】水性中塗り塗料で用いる水酸基及び酸基含有樹脂は、塗料の基体樹脂を構成する成分であって、数平均分子量約1,000～100,000、好ましくは約2,000～20,000、酸価約10～200、好ましくは約15～90、水酸基価約10～200、好ましくは約20～150のポリエステル樹脂が好ましい。数平均分子量が約1,000未満になると、塗膜の機械的性質が低下し、一方数平均分子量が約100,000を超えると塗装作業性、仕上り性などが低下するので好ましくない。酸価が約10未満になると水分散性が悪くなり、一方酸価が約200を超えると塗料貯蔵安定性が低下するので好ましくない。また、水酸基価が約10未満になると塗膜の物理化学的性質が低下し、一方、水酸基価が約200を超えると、塗膜の耐水性などが低下するので好ましくない。上記酸基としては、カルボキシル基が好ましい。

【0009】上記ポリエステル樹脂は、例えば多塩基酸（例えば（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）ピロメリット酸、（無水）トリメリット酸、（無水）コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、シクロヘキシルジカルボン酸、アジピン酸などの1分子中に2～4個のカルボキシル基又はカルボン酸メチルエステル基を有する化合物）と、多価アルコール例えばエチレングリコー

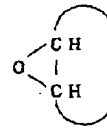
ル、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリシクロデカンジメタノール、シクロヘキシルジメチロール等の1分子中に2～6個の水酸基を有するアルコール）とをエステル化反応又はエステル交換反応により製造したものが使用できる。更に上記したもの以外にも一塩基酸（例えば大豆油、サフラワー油、ヤシ油、ヒマシ油、安息香酸）を必要に応じて使用することができる。

【0010】水性中塗り塗料で用いるアミノ樹脂は、前記樹脂と反応し三次元に架橋硬化した中塗り塗膜を形成するためのものであって、具体的には、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂並びにこれらのメチロール化物、アルキルエーテル化物などが包含される。該アミノ樹脂の中でもメラミンホルムアルデヒド樹脂を主成分として用いるのが硬化性の観点から好ましい。アミノ樹脂は、通常、前記樹脂との合計固形分重量に基づいて約10～50重量%で配合するのが望ましい。

【0011】水性中塗り塗料で用いる脂環式エポキシ化合物は、塗膜の硬化性を向上させるためのものであって、脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基及び脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基から選ばれる少なくとも1種以上のエポキシ基を1分子中に少なくとも2個以上有するものである。該脂環式炭化水素環は3員の小員環のものから7員環又はそれ以上のものであってもよく、また、該環は、単環でも多環でもよく、更に環が有橋炭化水素環を構成していてもよい。該脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基としては、例えば式：

【0012】

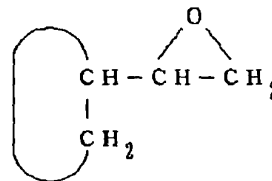
【化1】



【0013】で示される基が包含され、また、脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基としては、例えば式：

【0014】

【化2】



【0015】で示される基が挙げられる。

【0016】該脂環式エポキシ化合物に替えて脂肪族グ

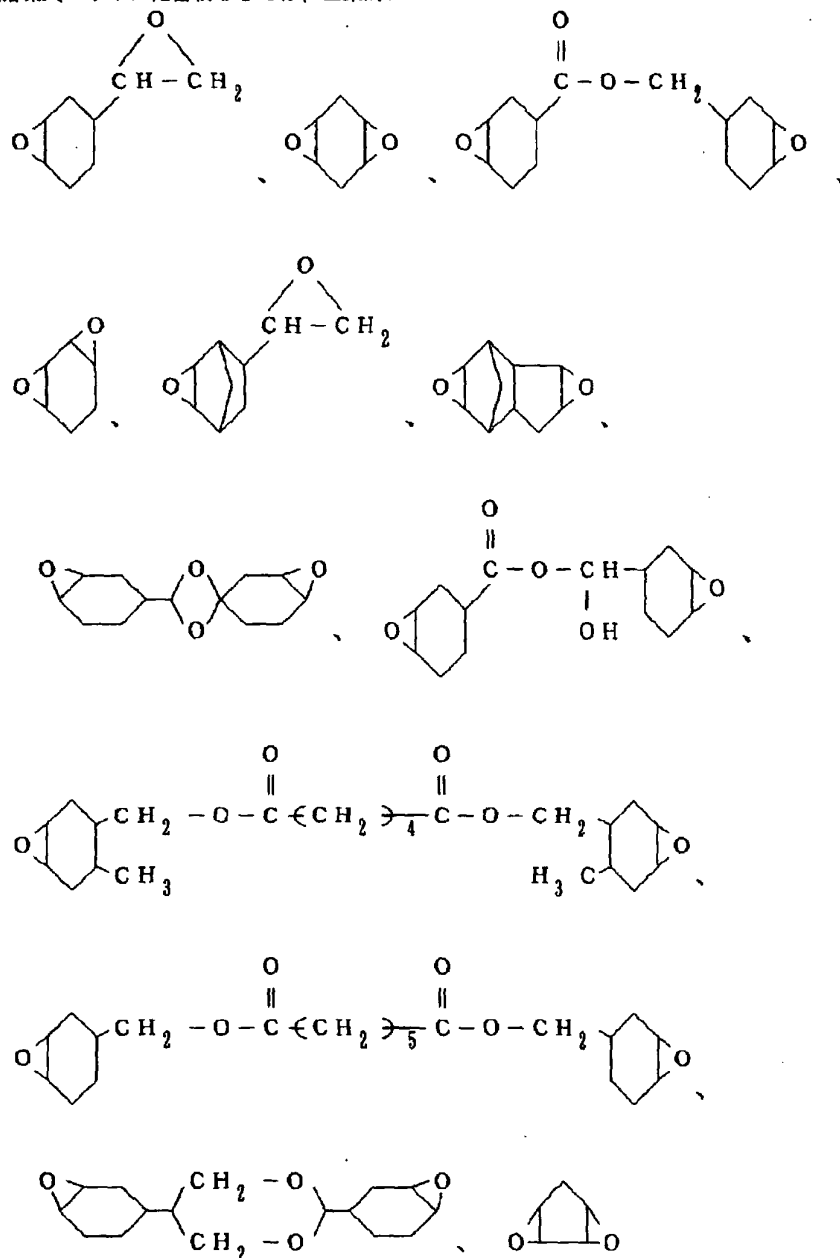
リシジル基を2個以上有する化合物（例えばジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン系）を用いると、塗料貯蔵安定性、塗膜性能などが悪くなるので、本発明においては脂環式エポキシ化合物を用いることが特に重要である。

【0017】脂環式エポキシ化合物としては、工業的に*

*入手可能なものを使用することができ、そのような脂環式エポキシ化合物の具体例としては下記のものを例示することができる。

【0018】

【化3】

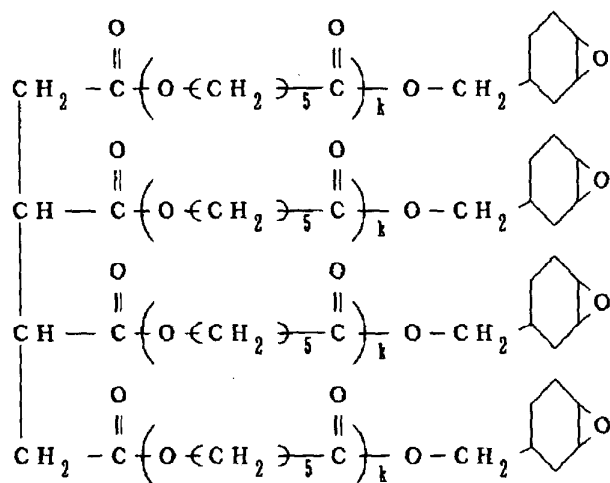
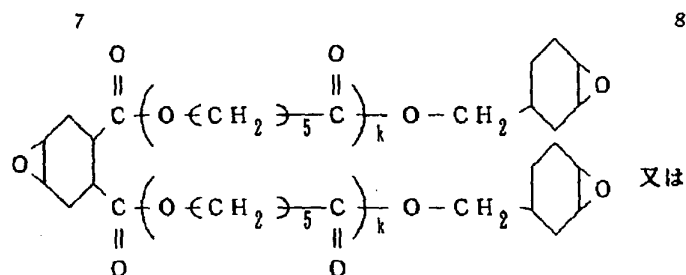


【0019】一般式

【0020】

【化4】

(4)

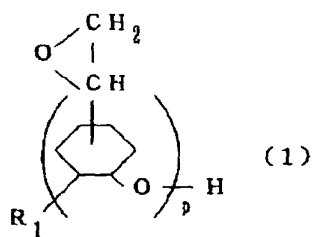


【0021】(各式中、kは0～15の整数である)で表わされる化合物。

【0022】また、下記単位式(1)、(2)又は(3)をもつ化合物

【0023】

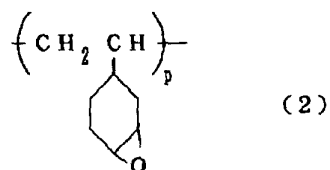
【化5】



*【0024】(式中、R1は活性水素を有する有機残基であり、pは2～100である。)

【0025】

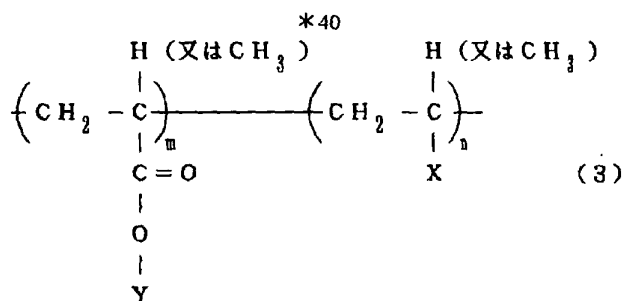
30 【化6】



【0026】(式中、pは前記と同様の意味を示す。)

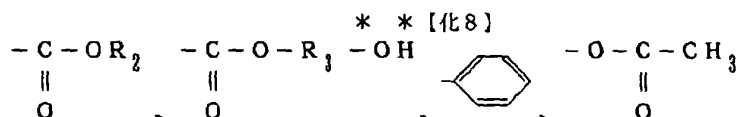
【0027】

【化7】



【0028】(式中、Yは脂環式エポキシ残基であり、 50 Xは

【0029】

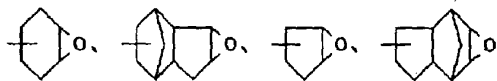
又は-O-R₂

【0030】であり、R₂はC₁₋₁₀アルキル基又はシクロアルキル基であり、R₃はC₁₋₁₀アルキレン基であり、nは0~100であり、mは5~100である。）

【0031】単位式(3)におけるYは、

【0032】

【化9】



【0033】などの脂環式エポキシ基を有する有機基である。

【0034】上記単位式(1)~(3)を有する化合物としては、特願平1-209667号明細書に記載されたもの、例えば下記したものが挙げられる。

【0035】単位式(1)を有する化合物としては、活性水素を有する有機化合物を開始剤にし、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを開環重合させることによって得られるビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド開環重合体を過酸、ハイドロパーオキサイド等の酸化剤でエポキシ化することによって製造したものが使用できる。

【0036】該活性水素を有する有機化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールなどの1価のアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールの如きアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどの如きフェノール類；ギ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの如きカルボン酸類などが挙げられる。

【0037】また、開環重合は、通常、エチルアミン、プロピルアミン、苛性カリ、ピリジンなどの塩基類、ギ酸、酢酸、硫酸、塩酸などの酸類、ナトリウムメチラートなどのアルカリ金属アルコラート類、3フッ化ホウ素、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどのルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウムなどの有機金属などの触媒存在下で、一般に約-70℃~約20

0℃、好ましくは約-30℃~約100℃の範囲で行なうことができる。

【0038】単位式(1)を有する化合物としては、例えばEHPE-3150、EHPE-3100、EHPE-1150(以上、ダイセル化学工業(株)製、商標名)などが挙げられる。

【0039】単位式(2)を有する化合物としては、ビニル3,4-エポキシシクロヘキシルをラジカル重合反応させることによって製造できる。該ラジカル重合反応は、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の重合性不飽和結合に基く重合反応と同様の方法、条件を用いて実施することができる。このような重合反応の一例として、各単量体成分を有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、ラジカル重合開始剤の存在下で60~180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は通常1~10時間程度とすることができる。また、有機溶剤としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。さらに、ラジカル開始剤として通常用いられているものをいずれも用いることができ、その具体例として、過酸化ベンゾイル、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物；アゾイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を示すことができる。

【0040】単位式(3)を有する化合物としては、例えば3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、市販品としてMETHB、AETHB(いずれもダイセル化学工業社製、商品名)などの重合性エポキシモノマーを単独もしくは他のラジカル重合性モノマーとラジカル重合反応させたものが挙げられる。

【0041】上記脂環式エポキシ化合物は、数平均分子量約100,000以下、好ましくは約50,000以下、脂環式エポキシ基の数が平均約2~400個のものが好ましい。数平均分子量が約100,000を越えると中塗り塗膜の平滑性が低下する。またエポキシ基が平均約2個より少ないと中塗り塗膜の硬化性が低下し、一方エポキシ基が約400個より多くなると塗料の貯蔵安定性、上塗り塗膜との密着性などが低下するので好ましくない。

【0042】脂環式エポキシ化合物は、水酸基及び酸基含有ポリエステル樹脂及びアミノ樹脂との総合計量(固

形分) 100重量部に対して約1~20重量部、好ましくは約2~10重量部で配合することが望ましい。配合量が約1重量部未満になると中塗り塗膜とカチオン電着塗膜との付着性が低下し、一方配合量が約20重量部より多くなると塗料の貯蔵安定性、上塗り塗膜との密着性などが低下するので好ましくない。

【0043】水性中塗り塗料で用いる中和剤は、前記水酸基及び酸基含有ポリエステル樹脂中の酸基を中和し塩を形成することにより水性化を可能とするものであって、具体的には、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。該中和剤は、樹脂中の酸基に対して、通常、約0.2~1.5当量配合するのが良い。

【0044】水性中塗り塗料で用いる顔料は、従来から公知のもの、例えば着色顔料(例えばチタン白、カーボンブラックなど)、体質顔料(例えば硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)などが使用できる。

【0045】水性中塗り塗料には、上記以外に、有機溶剤、沈降防止剤、消泡剤などを必要に応じて配合できる。

【0046】次に、本発明中塗り塗料を用いた塗膜形成方法について以下に述べる。

【0047】本発明方法はカチオン電着塗膜表面に該中塗り塗料を塗布し、加熱を行なって中塗り硬化塗膜を形成させ、次いで得られた塗膜表面に上塗り塗料を塗布することにより実施できる。

【0048】該カチオン電着塗膜は、特にエポキシ系カチオン電着塗料を用いて形成される硬化塗膜が好ましい。中塗り塗装は、通常の塗装方式、例えば静電塗装もしくは非静電塗装によって行なうことができる。塗装膜厚は、通常、硬化塗膜で約20~50 μ mである。また、中塗り塗料の加熱条件は、一般に、約120~160℃で約10~40分間加熱される。中塗り塗膜に塗布される上塗り塗料は、特に制限なしに従来のものから適宜選択して使用できる。具体的には、アクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂及びこれらの変性樹脂を基体樹脂成分とし、そして(ブロック)ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、金属キレート、アルコキシシラン化合物を架橋剤(又は触媒)として含有する水性、有機溶剤形もしくは非水分散形などの塗料が挙げられる。また、該上塗り塗料は1コート1ベーク、メタリック/クリア系を2コート1ベーク、2コート2ベーク方式で*

無水フタル酸/イソフタル酸/アジピン酸/トリメチロールプロパン/
0.1 0.35 0.5 0.25
ネオペンチルグリコール
0.75 (モル比)

を反応容器に加え200℃で5時間反応させた後、無水フタル酸を0.05モル添加しさらに130℃、1時間

*仕上げることもできる。上塗り塗膜は、通常、硬化塗膜で約10~100 μ m塗布される。

【0049】

【作用及び発明の効果】カチオン電着塗膜は、これ自体の性質により塗膜表面が塩基性であり、また、焼付けにより硬化塗膜から塩基性化合物を揮散したりすることが知られている。このものに通常のアミノ樹脂硬化形塗料を塗布し加熱をおこなったものでは、この塩基性雰囲気によりアミノ樹脂硬化形塗料の硬化(特に両塗膜との界面)が緩慢となり中塗り塗膜として満足できる性能が得られない。

【0050】本発明においては、通常の塗料に脂環式エポキシ化合物を含有させることにより、該エポキシ化合物中のエポキシ基が塩基性物質を捕捉し通常のアミノ基と水酸基との硬化反応が進行することにより塗膜の硬化性に優れ、中塗り塗膜として満足できる耐チップング性等に優れた性能が発揮できるようになったと推察される。

【0051】また、該エポキシ化合物は、塩基性雰囲気によりそれ自体同志の反応や水酸基との反応もおこなわれ、上記と同様中塗り塗膜として満足できる性能が発揮される。

【0052】また、本発明塗料で用いる該エポキシ化合物の脂環式エポキシ基は、脂肪族エポキシ基と比較して水系でのエポキシ同志もしくは他の官能基(特にカルボキシル基)との間の反応が遅いために塗料貯蔵性を悪くさせないという効果をもつ。

【0053】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0054】

【実施例1】下記した配合により実施例1の塗料を調製した。

【0055】

(*1) ポリエステル樹脂	1000 g
(*2) アミノ樹脂	230 g
(*3) EHPE-3150	100 g
(*4) 顔料 チタン白	800 g
カーボンブラック	3 g
ジエチルアミノエタノール	38 g
脱イオン水	430 g

(*1) ポリエステル:

反応させて数平均分子量4800、酸価30、水酸基価55のポリエステル樹脂を得た。

13

【0056】(※2) アミノ樹脂：三井サイアナミド(株)製、サイメル370
 (※3) EHPE-3150：ダイセル化学工業(株)製、商標名、エポキシ化ポリビニルシクロヘキセンオキシド、エポキシ当量190、平均分子量1500
 (※4) チタン白：帝国化工(株)製JR-602(商品名)

*

(※1) ポリエステル樹脂 1000g
 (※2) アミノ樹脂 230g
 3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシメチルシクロヘキセンオキシド 100g
 (※4) 顔料 チタン白 800g
 カーボンブラック 3g
 ジメチルアミノエタノール 38g
 脱イオン水 360g

(※1)、(※2)、(※4)は前記と同様のものを使用した。

【0059】

【実施例3】実施例1において、(※3) EHPE-3150の配合量100gを62gに変更した以外は実施例1と同様の配合で実施例3のものを調製した。

【0060】

【実施例4】実施例2において、3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシメチルシクロヘキセンオキシドの配合量100gを200gに変更した以外は実施例2と同様の配合で実施例4のものを調製した。

【0061】比較例1

実施例1において、(※3) EHPE-3150を配合しないで固形分を実施例1と同じに合わせたものを調製した。

【0062】比較例2

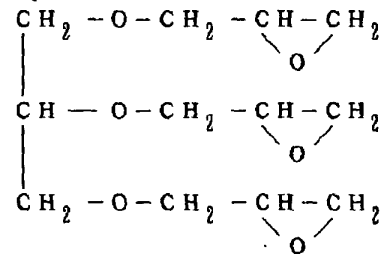
実施例1において、(※3) EHPE-3150を(※5) 脂肪族エポキシ樹脂デナコールEX-313に全量置き換えた以外は実施例1と同様のものを調製した。

※【0063】(※5) 脂肪族エポキシ樹脂 デナコールEX-313：ナガセ化成工業(株)製

下記構造を主成分とするもの

【0064】

【化10】



30 【0065】実施例及び比較例の貯蔵安定性試験結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

表1

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
貯蔵安定性試験	○	○	○	○	○	×

【0067】貯蔵安定性試験

試験方法は次の通りである。

【0068】実施例及び比較例で得た塗料をそれぞれ脱イオン水でフォードカップNo. 4(測定温度20℃)で40秒に希釈し、次にこのものを40℃で10日間貯蔵をおこなったのち、塗料の粘度変化を下記の基準にもとづいて評価した。

【0069】(評価)

○(良)：初期のものと比較して粘度上昇が20秒以下のもの。

【0070】△(やや不良)：初期のものと比較して粘

40 度上昇が20秒を上回るもの。

【0071】×(不良)：ゲル化を生じたもの。

【0072】塗板の作成

ダル鋼板(リン酸亜鉛処理)にエポキシ樹脂系カチオン電着塗料(エレクトロン#9800、関西ペイント(株)製、商品名)を塗装し(25μm)、170℃で30分加熱硬化させた後、中塗りとして、前記実施例及び比較例の塗料を乾燥膜厚が30μmになるようにスプレー塗装し、140℃で30分間焼付けて中塗り塗膜を作成した。

50 【0073】次に、該中塗り塗膜の上にメタリックペー

ス用塗料（*6）を乾燥膜厚で約15～20 μ mになるようにスプレー塗装し、続いて3分間置いて直ちにクリヤトップコート用塗料（*7）を乾燥膜厚で約35～45 μ mとなるようにスプレー塗装した。続いて室温で10分間放置して140℃で30分間焼付けを行なった。塗膜性能及び外観を表2に示す。

【0074】（*6）ベース用塗料：アクリル樹脂（メチルメタクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸＝30／56／12／2（g）、平均分子量40,000）70g、ユ
ーバン28-60（三井東圧化学（株）製、商標名、メ
ラミン樹脂）30g、アルベストN-519（東洋ア*

*ルミ工業（株）製、商標名）12g（配合量はそれぞれ固形分で表わした。）のキシロール溶剤溶液。

【0075】（*7）クリヤトップコート用塗料：アクリル樹脂（スチレン／ブチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸＝30／48／20／2（g）、平均分子量15,000）70g、ユーバン20SE（三井東圧化学（株）製、商標名、メラミン樹脂）30g（以上固形分）のキシロール溶剤溶液。

【0076】

【表2】

表2

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
層間付着性	○	○	○	○	△	○
耐水性	○	○	○	○	×	△
耐チップング性	○	○	○	○	×	△

【0077】層間付着性（カチオン電着塗膜／中塗り塗膜）：素地に塗るようにはば中央に、直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引いて1cm²の中に100個ます目ができるようにゴバン目状に切りキズをつけ、その塗面に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥した後のゴバン目塗面を評価した。○は電着塗膜と中塗り塗膜との層間で剥離が全く認められないことを、△は電着塗膜と中塗り塗膜との層間で剥離が少し認められたことを、×は電着塗膜と中塗り塗膜との層間で剥離が多く認められたことを示す。

【0078】耐水性：試験板を40℃温水に10日間浸漬後層間付着性（上記と同様の試験法及び評価法で行なった。）を調べた。

【0079】耐チップング性：試験法は次の通りである。

【0080】（1）試験機器：Q-G-Rグラベロメー※

※ター（Qパネル会社製品）

（2）吹付けられる石：JIS A 5001の7号碎石

（3）吹付けられる石の重量：約100g

（4）吹付けエア圧力：約0.39MPa

（5）試験時の温度：-20℃

試験片を試験片保持台にとりつけ、約4.5kg/cm²の吹付けエア圧力で約100gの碎石を試験片に発射せしめた。塗面状態を目視観察し下記の基準で評価する。

【0081】（評価）

○（良）：電着塗膜と中塗り塗膜の間にキズが極く僅かに認められる程度である。

【0082】△（やや不良）：電着塗膜と中塗り塗膜の間にキズが認められる。

【0083】×（不良）：電着塗膜と中塗り塗膜の間に大きなキズが多く認められる。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 裕
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社内

(56)参考文献 特開 昭58-57473（JP, A）
特開 昭63-317695（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09D 163/00

B05D 1/36

C09D 5/00

C09D 161/20

C09D 167/02